

PAT-NO: JP406145539A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06145539 A  
TITLE: CYANINE COMPOUND  
PUBN-DATE: May 24, 1994

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
HARADA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME FUJI PHOTO FILM CO LTD COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP04295163  
APPL-DATE: November 4, 1992

INT-CL (IPC): C09B023/00, G01N033/48 , G03C001/12 , G11B007/24  
US-CL-CURRENT: 548/455

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title compound having a reduced deleterious effect and is useful as a dye, a photographic dye, a dye for filtering, a recording compound of an optical information recording medium, a dye for staining a biological sample, a medicine or the like by forming a cyanine compound having a substituent in the methine chain of an indolenine cyanine dye.

CONSTITUTION: A cyanine compound of formula I wherein Z<SB>1</SB> and Z<SB>2</SB> are each a group of nonmetallic atoms necessary for forming the benzo fused ring or the naphtho fused ring substituted with an acidic substituent; R<SP>1</SP> is alkyl or aryl; R<SP>2</SP> and R<SP>3</SP> are each alkyl substituted with an acidic substituent; m is 2 or 3; X is an

anion; n is

1 or 2; and n is 1 when the dye forms an inner salt is provided.

This compound

is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula II

at 0-100°C in the presence of water or an organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145539

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 B 23/00		L 7306-4H		
G 0 1 N 33/48		P 7055-2J		
G 0 3 C 1/12				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-295163	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)11月4日	(72)発明者	原田 徹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

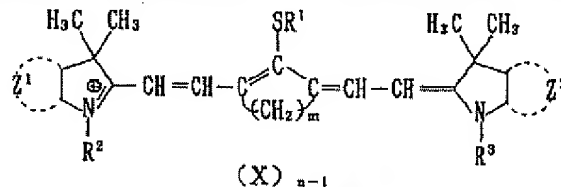
(54)【発明の名称】 シアニン化合物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】染料、写真用染料とくにハロゲン化銀写真感光材料染料(フィルター染料、イラジエーション防止染料、アンチハレーション用染料など)、光学的情報記載

媒体の記録用化合物、細胞等生体染料染色剤、もしくは医薬またはそれらの中間体として有用な化合物を提供する。

【構成】次式のインドレニンシアニン類化合物。



(式中、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、R<sup>1</sup>はアルキル基またはアリール基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は各々酸性置換基で置換されたアルキ

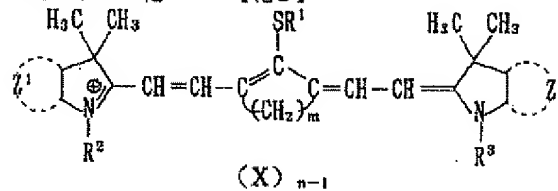
ル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。)

1

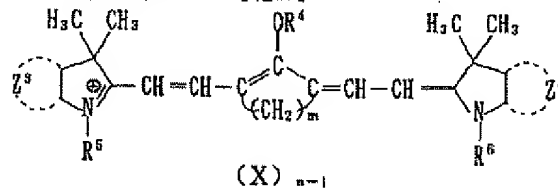
2

【特許請求の範囲】

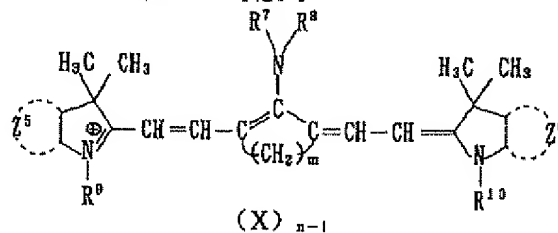
【請求項1】 下記一般式〔I〕で表されるシアニン化\*  
一般式〔I〕



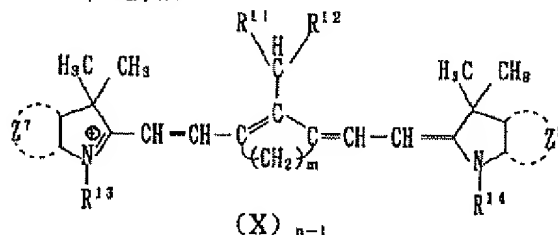
式中、Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は酸性置換基で置換されたベンゾ縮  
合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子  
群を表わし、R<sup>1</sup> はアルキル基またはアリール基を表  
し、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は各々酸性置換基で置換されたアルキ  
ル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表※  
一般式〔II〕



式中、Z<sup>3</sup> 及び Z<sup>4</sup> は酸性置換基で置換されたベンゾ縮  
合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子  
群を表わし、R<sup>4</sup> はアルキル基またはアリール基を表  
し、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は各々酸性置換基で置換されたアルキ  
ル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表★  
一般式〔III〕



式中、Z<sup>5</sup> 及び Z<sup>6</sup> は酸性置換基で置換されたベンゾ縮  
合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子  
群を表わし、R<sup>7</sup> はアルキル基またはアリール基を表  
し、R<sup>8</sup> は水素原子、アルキル基またはアリール基を表  
し、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は各々酸性置換基で置換されたアルキ  
ル基を表し、mは2または3を表し、Xはアニオンを表☆  
一般式〔IV〕



式中、Z<sup>7</sup> 及び Z<sup>8</sup> は酸性置換基で置換されたベンゾ縮  
合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子  
群を表わし、R<sup>11</sup> 及び R<sup>12</sup> は各々シアノ基、スルホ基、  
アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコ  
キシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カル  
バモイル基またはスルホニル基を表し、R<sup>11</sup> と R<sup>12</sup> が互

※し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成する  
ときはnは1である。

【請求項2】 下記一般式〔II〕で表されるシアニン化  
化合物。

【化2】

※し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成する  
ときはnは1である。

【請求項3】 下記一般式〔III〕で表されるシアニン  
化合物。

【化3】

☆し、nは1または2を表す。染料が分子内塩を形成する  
ときはnは1である。

【請求項4】 下記一般式〔IV〕で表されるシアニン化  
化合物。

【化4】

◆いに結合し環を形成してもよい。R<sup>13</sup> 及び R<sup>14</sup> は各々酸  
性置換基で置換されたアルキル基を表し、mは2または  
3を表し、Xはアニオンを表し、nは1または2を表  
す。染料が分子内塩を形成するときはnは1である。

【請求項5】 一般式〔I〕の R<sup>1</sup> に酸性置換基を含む  
ことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項6】 一般式〔II〕の $R^4$ に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項2に記載の化合物。

【請求項7】 一般式〔III〕の $R^7$ 及び/または $R^8$ に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【請求項8】 一般式〔IV〕の $R^{11}$ および、または $R^{12}$ に酸性置換基を含むことを特徴とする請求項4に記載の化合物。

【請求項9】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項10】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項2に記載の化合物。

【請求項11】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項3に記載の化合物。

【請求項12】 化合物中に少なくとも5個の酸性置換基を含むことを特徴とする請求項4に記載の化合物。

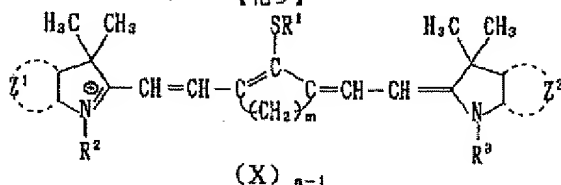
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインドレニシンアニン染料のメチン鎖に置換基を有する新規なシアニン化合物に関するものである。本発明は染料、写真用染料、フィルタ用染料、光学情報記録媒体の記録用化合物、細胞等生体試料染色剤または医薬あるいはこれらの中間体として用いることが出来る新規な化合物に関するものである。

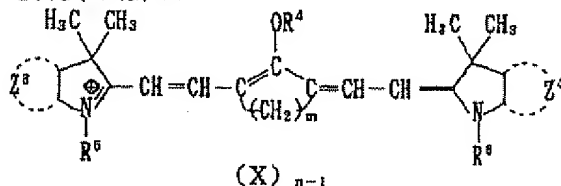
【0002】

一般式〔I〕



【0006】式中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、 $R^1$ はアルキル基またはアリール基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、 $m$ は2または3を表し、 $X$ はア★

一般式〔II〕



【0008】式中、 $Z^3$ 及び $Z^4$ は酸性置換基で置換されたベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、 $R^4$ はアルキル基またはアリール基を表し、 $R^5$ 及び $R^6$ は各々酸性置換基で置換されたアルキル基を表し、 $m$ は2または3を表し、 $X$ はア★

\*【従来の技術】インドレニシンアニン化合物は特開昭62-123454号、特開平3-171136号、特開昭63-55544号、同64-33547号、特開平2-110548号、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J.Org.Chem)第57巻、4578~4580頁、1992年発行、等に記載された化合物が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ハロゲン化銀写真感光材料においては分光感度を調整したり、入射光の散乱による画像のボケ(イラジエーション)や写真乳剤と支持体との界面で起こる光の反射による画像のボケ(ハレーション)を防止するためにこれらの化合物を写真材料中に添加することが行われてきた。しかしながらこれらの化合物は写真乳剤に対して悪影響を与えたり、写真処理過程において完全に脱色されなかったり、溶液中あるいは写真材料中での経時安定性に劣り、有害な作用を引き起こすことがみられた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの有害な作用が少ない新規な化合物を提供するものである。下記に示す一般式〔I〕~〔IV〕の化合物によって解決された。

【0005】

【化5】

※ニオンを表し、 $n$ は1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときは $n$ は1である。

【0007】

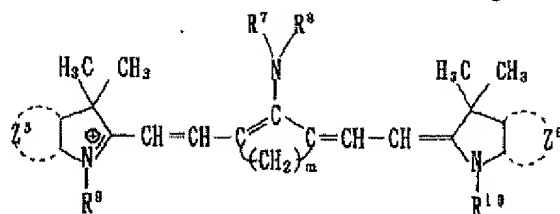
【化6】

★ニオンを表し、 $n$ は1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときは $n$ は1である。

【0009】

【化7】

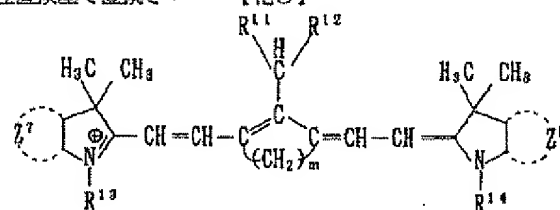
6


$$(X)_{n-1}$$

\* れたアルキル基を表し、 $m$ は2または3を表し、 $X$ はアニオンを表し、 $n$ は1または2を表す。染料が分子内塩を形成するときは $n$ は1である。

【0011】

【化8】


$$(X)_{n-1}$$

20※またはその塩をそれぞれ意味する。塩の例としては、Na、Kなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ピリジニウム、テトラブチルアンモニウムなどの有機アンモニウム塩を挙げることが出来る。本発明では化合物中に酸性置換基の上限は10個以下、好ましくは8個以下である。

【0015】一般式(II)で表されるR<sup>4</sup>のアルキル基、アリール基は前述のR<sup>1</sup>のアルキル基、アリール基と、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>のアルキル基の前述のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>のアルキル基と同義である。

【0016】一般式〔III〕で表される $R^7$ 、 $R^8$ のアルキル基、アリール基は前述の $R^1$ のアルキル基、アリール基と、 $R^9$ および $R^{10}$ のアルキル基は前述の $R^2$ および $R^3$ のアルキル基と同義である。

【0017】一般式(IV)で表されるアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基のアルキル部とアリール部は前述のR<sup>1</sup> はアルキル基とアリール基と同義である。カルバモイル基、スルホニル基はアルキル基またはアリール基で置換されていてもよい。(アルキル基およびアリール基は前述のR<sup>1</sup> と同義である) また、R<sup>11</sup> とR<sup>12</sup> が互いに結合し環を形成してもよい。(例えば、イソオキサゾロン環、ピラゾロン環、ピリドン環等、但しバルビツール酸は除く。) R<sup>13</sup> およびR<sup>14</sup> のアルキル基は前述のR<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> のアルキル基と同義である。

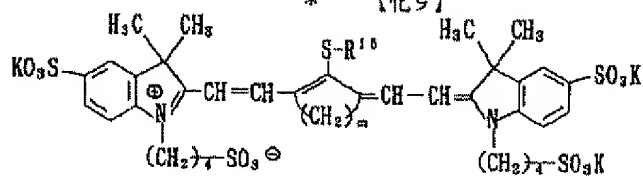
【0018】本発明の化合物は、適当な溶媒（例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセルソルブなど）に溶解して用いられる。本発明の化合物は、写真用染料（イラジエーション防止、ハレーション防止、フィルター染料）として有用である。本発明の写

真材料への使用は、特開昭62-121354号、特開平3-171136号記載の方法を用いることが出来る。

\*【0019】本発明の具体例を以下に示す。

【0020】

\*【化9】



化合物	R <sup>15</sup>	m
1	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	2
2	〃	3
3	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	2
4	-CHCO <sub>2</sub> K   CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	2
5		2
6		2
7		2

【0021】

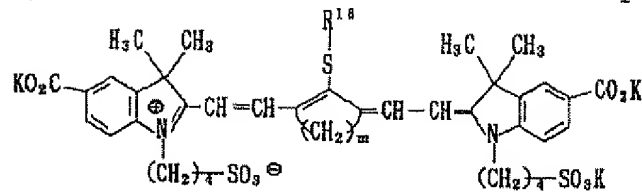
※ ※【化10】

(6)

特開平6-145539

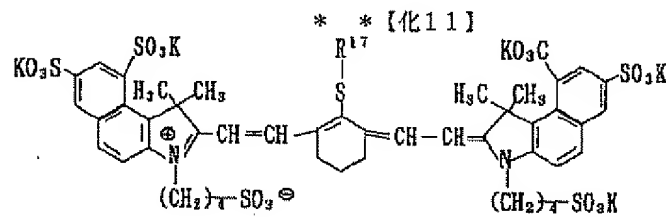
9

10



化合物	R <sup>18</sup>	m
8	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	2
9	"	3
10	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> K	3
11	-CHCO <sub>2</sub> K   CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	3
12		3
13		2

【0022】



化合物	R <sup>17</sup>
14	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K
15	-CHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K   CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K

【0023】

※ ※【化12】

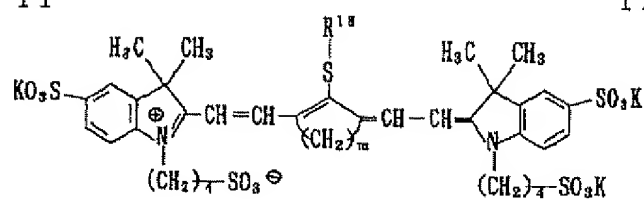


(7)

特開平6-145539

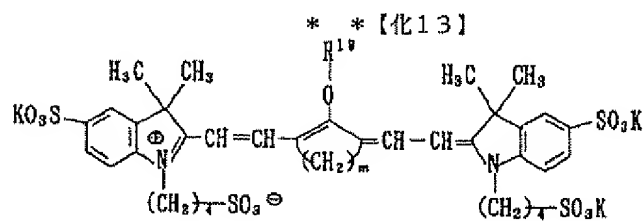
11

12



化合物	$\text{R}^{18}$	m
16		3
17	$t-\text{C}_4\text{H}_9$	2
18	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$	2

【0024】



化合物	$\text{R}^{18}$	m
19		2
20		2
21		2
22		2
23		3

【0025】

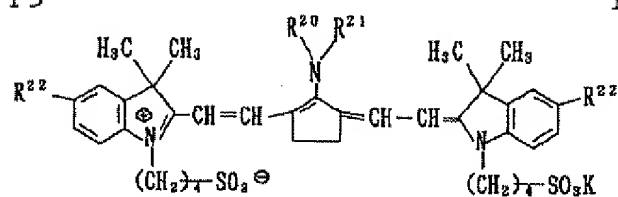
※ ※【化14】

(8)

特開平6-145539

13

14



化合物	R <sup>20</sup>	R <sup>21</sup>	R <sup>22</sup>
24		H	CO <sub>2</sub> K
25	"	"	SO <sub>3</sub> K
26		"	"
27		"	"
28	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
29	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K	H	"
30	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	H	"

【0026】

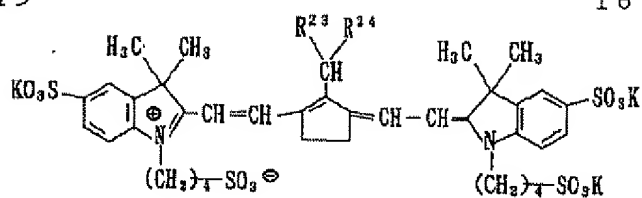
\* \* 【化15】

(9)

特開平6-145539

15

16



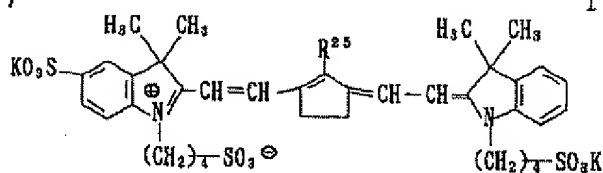
化合物	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>
31	NC	NC
32	NC	
33		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
34		CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
35	CH <sub>3</sub> CO-	
36	NC-	CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> K
37	NC-	SO <sub>3</sub> K

【0027】

\* \* 【化16】

17

18



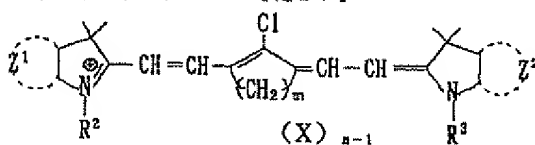
化合物	R <sup>25</sup>
38	
39	
40	

【0028】本発明の化合物は、一般式(V)と一般式(VI)で表される化合物を水あるいは有機溶媒(例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセルソルブ等)中、塩基(例えば、ピリジン、トリエチルア

\*ミン等)の存在下、0-100℃で反応することによって得ることが出来る。

【0029】

【化17】



式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X、m、nは前述と同義である。

【0030】

※ 【化18】

一般式(VI) R<sup>1</sup>-SH、R<sup>4</sup>-OH、R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>NHまたはR<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>R<sup>12</sup>

式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は前述と同義である。

【0031】

【実施例】

実施例1

三カリウム4-[3,3-ジメチル-2-{7-[3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナート-ブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエンル}-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方★  
化合物A

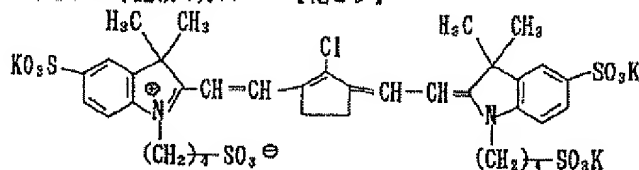
★法で合成)3gを水15mlに溶解し、トリエチルアミン0.8mlおよびチオグリコール酸0.33gを加え室温で1時間攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物1を得た。

収量:0.9g λ<sub>max</sub>813.7nm(H<sub>2</sub>O)

ε 1.74×10<sup>5</sup>

【0032】

【化19】



19

20

## 【0033】実施例2~18

実施例1とはほぼ同様な操作により下記の化合物を得た。\*

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
2	813.7nm
4	817.9nm
6	820.2nm
8	819.8nm
10	793.7nm
12	799.8nm
14	816.4nm
16	793.6nm
18	816.1nm

## \*【0034】

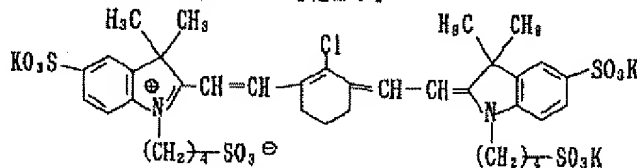
## 【表1】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
3	784.4nm
5	818.4nm
7	822.0nm
9	790.4nm
11	794.4nm
13	829.0nm
15	821.8nm
17	820.0nm

## 【0035】実施例19

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-〔7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-〔4-スルホナート-ブチル〕インドリン-2-イリデン〕-4-クロロ-3,5-トリメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル〕-5-スルホナートインドレニウム〕ブタンスルホナート(化合物B)(特開平3-171136号記載の方法で合成)3gを水15mlに溶解し、トリエチルアミン

化合物B



※ミン0.8mlおよび4-スルホフェノール0.84gを加えスチームバス上で30分攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物23を得た。

収量: 2.0g  $\lambda_{\max}$  772.1nm (H<sub>2</sub>O) $\epsilon$  2.38 $\times 10^5$ 

## 【0036】

## 【化20】

## 【0037】実施例20~23

実施例19と同様な操作により下記の化合物を得た。

## 【0038】

## 【表2】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
19	776.1nm
20	780.0nm
21	781.0nm
22	790.0nm

30★し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物27を得た。

収量: 0.9g  $\lambda_{\max}$  726.4nm (H<sub>2</sub>O) $\epsilon$  0.95 $\times 10^5$ 

## 【0040】実施例25~30

実施例24と同様な操作により下記の化合物を得た。

## 【0041】

## 【表3】

例示化合物	$\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O})$
24	686.1nm
25	679.9nm
26	716.3nm
28	663.0nm
29	643.0nm
30	646.2nm

## 【0039】実施例24

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-〔7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-〔4-スルホナート-ブチル〕インドリン-2-イリデン〕-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル〕-5-スルホナートインドレニウム〕ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)3gを水15mlに溶解し、トリエチルアミン0.8mlおよび3,5-ジスルホアニリン1.6gを加えスチームバス上で30分攪拌した。反応終了後濾過

40

## 【0042】実施例31

三カリウム4-〔3,3-ジメチル-2-〔7-〔3,3-ジメチル-5-スルホナート-〔4-スルホナート

21

ブチル) インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル}-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)2gを水10mlに溶解し、トリエチルアミン0.6mlおよびN-(2,5-ジスルホ)シアノアセトアニリド0.8gを加え室温で1時間攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物32を得た。

収量: 1.8g  $\lambda_{\max}$  833.0nm (H<sub>2</sub>O)

$\epsilon$   $1.93 \times 10^5$

【0043】実施例32~37

実施例31と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0044】

【表4】

例示化合物	$\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O)
31	681.8nm
33	788.0nm
34	795.0nm
35	788.0nm
36	820.0nm
37	798.0nm

22

【0045】実施例38

三カリウム4-[3,3-ジメチル-2-{7-[3,3-ジメチル-5-スルホナート-(4-スルホナートブチル)インドリン-2-イリデン]-4-クロロ-3,5-ジメチレン-1,3,5-ヘプタトリエニル}-5-スルホナートインドレニウム]ブタンスルホナート(化合物A)(特開平3-171136号記載の方法で合成)2gを水10mlに溶解し、トリエチルアミン0.6mlおよび3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-N-(2-スルホエチル)-2-ピリドン0.56gを加えて室温で1時間攪拌した。反応終了後濾過し、メチルアルコールと酢酸カリウムの混合溶液より再結晶を行い例示化合物38を得た。

収量: 0.3g  $\lambda_{\max}$  803.0nm (H<sub>2</sub>O)

$\epsilon$   $1.38 \times 10^5$

【0046】実施例39~41

実施例38と同様な操作により下記の化合物を得た。

【0047】

【表5】

例示化合物	$\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O)
39	783.0nm
40	729.8nm

【手続補正書】

【提出日】平成4年12月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

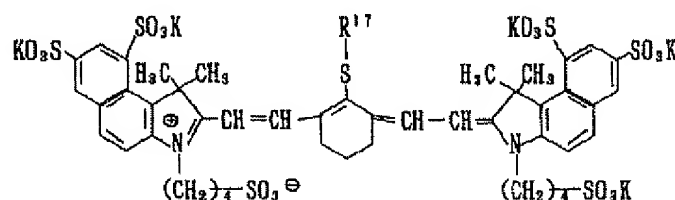
【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【化11】



化合物	R <sup>17</sup>
14	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K
15	-CHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K   CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> K

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

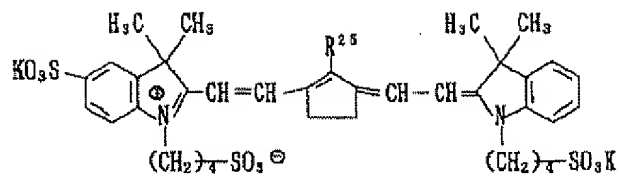
【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【化16】



化合物	R <sup>25</sup>
38	
39	
40	

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】実施例39～40

実施例38と同様な操作により下記の化合物を得た。